البحث العلمي وسيلتنا لخدمة المجتمع

حساب ثوابت التاين (pka) نظريا لبعض الاوكزيمات وقواعد شيف باستخدام طرائق ميكانيك الكم (AM1 , HF , DFT)

فائز محسن حامد ، عبدالله سليم خزعل ، أيسر صلاح أحمد

قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

الملخص

تضمن هذا البحث دراسة نظرية لحساب قيم ثوابت التأين (pka) لستة عشر مركبا من الاوكزيمات وقواعد شيف المعوضة في درجة حرارة (298K) في الطور الغازي وتم اجراء الحسابات نظريا باستخدام طريقتين من طرائق ميكانيك الكم، الاولى متمثلة بالطرائق شبة التجريبية Semi empirical وهي AM1 والطريقة الثانية متمثلة بالطرائق الحسابات الاساسية ab-initio وهما طريقة هاتري فوك (HF) و نظرية دالة الكثافة (DFT)، وقد شملت هذا الدراسة حساب عدد من المتغيرات الفيزيائية والمتمثلة بشحنات موليكن وطول الاواصر والزوايا والمتغيرات الطاقية مثل (HOMO ، LUMO) والمتغيرات المحسوبة منها والمتمثلة بالجهد الالكتروني الكيميائي (μ) والصلادة (η) ودليل الالكتروفيلية الكروي (W) والمتغيرات الفيزيائية والطاقية المستخرجة باستخدام الميكانيك الجزيئي MM_2، وباستخدام برنامج التحليل الاحصائي SPSS تم ايجاد العلاقة بين المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظريا مع بعضها البعض وعلاقتها مع قيم ثابت التأين العملية لمركبات مدروسة، وان قيم معاملات الارتباط والانحراف القياسي المستحصل عليها من التحليل الاحصائي المتعدد للطرق الثلاث اعلاة كانت جيدة وكانت قيمها كالاتي في طريقة AM1 (R^2=0.990) و (SD=0.264) لمتغيرات (Torsion ,C7=N8,H18,η) وفي طريقة HF3.21G (R^2=0.984) و (SD=0.326) لمتغيرات (μ,H18,VDW,C7) وفي طريقة DFT (R^2=0.992) و (SD=0.237) للمتغيرات (η ,H18,C7=N8,C7-C9) ووجد ان طريقة DFT كانت هي الافضل لان نتائجها متقاربة الى حد ما مع النتائج العملية.

الكلمات المفتاحية : ثوابت التأين، قواعد شيف، الاوكزيمات ، ميكانيك الكم

المقدمة

قواعد شيف عبارة عن ايمينات حضرت هذة المركبات للطرق لأول مرة عام 1864م من قبل العالم شيف من خلال تكاثف الامينات الاولية مع الالديهايدات والكيتونات وتؤدي الى تكوين الالدايمينات والكيتايمينات ولذلك اطلق مصطلح قواعد شيف على المركبات العضوية الحاوية على مجموعة الايزوميثان (azomethine)(C=N) الفعالة وتمتلك قواعد شيف التركيب العام الاتي:- ($R_1R_2C=N-R_3$) [1][2] ، وتعتبر قواعد شيف من المركبات المهمة لما لها من استخدامات واسعة في العديد من المجالات العلمية والصناعية والطبية لذلك اهتم الباحثين بدراسة خواصها وتطبيقاتها حيث استخدمت معقداتها كمنظمات لنمو النباتات[3] وكذلك دورها في العمليات الحياتية كفاعلات الرؤيا[4] اضافة الى فعاليتها كمضادات للفطريات (Fungicidal) والبكتريا (Bactericidal)[5] كذلك استخدمت بعض قواعد شيف الحاوية على الكوبلت (II) بوصفها مضادات جيدة ضد السرطان (Antitumor)[6] كما استعملت في الصناعات الدوائية كمضادات التشنج ومخفضات الضغط ومسكنات الالم[7].

الاوكزيمات وهي مركبات عضوية مشتقة من المركبات الكاربونيلية وبالهئتين الالديهاية والكيتونية، تركيبها العام (C=N-OH) كما توجد الاوكزيمات بهئيتين فراغيتين هما Syn و Anti والتي تحدد تبعاً لموقع مجموعة الهيدروكسيل المرتبط بمجموعة الايزوميثان (C=N)[8] ، وتتحضر من تفاعل الالديهايد او الكيتون مع الهيدروكسيل امين هيدروكلوريد ($NH_2OH.HCl$) في وسط قاعدي[9]. ولهذة المركبات اهمية كبيرة في العديد من المجالات منها التطبيقات الصناعية مثل انتاج نايلون-6 (Nylon-6)[10] وتكوين اللاكتم (Lactam)[11] ومن تطبيقاتها الحياتية والطبية فقد استخدمت بوصفها مبيدات حشرية ومواد دوائية (Drugs) ومضادات للسمية الدوائية وغيرها من الاستعمالات الطبية[12]. حيث قامت مجموعة بحثية[13] بتحضير الاوكزيمات

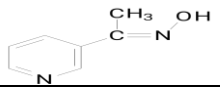
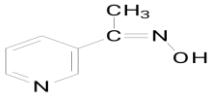
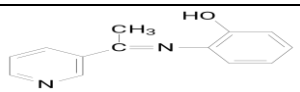
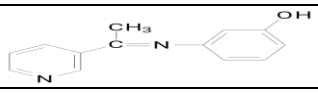
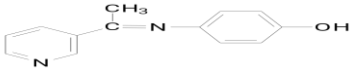
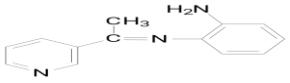
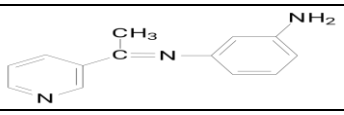
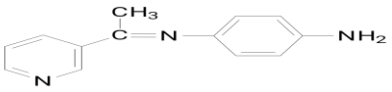
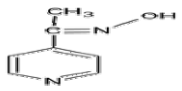
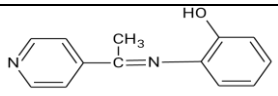
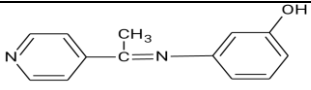
بطريقة ذات كفاءة عالية واكثر ملائمة وصديقة للبيئة وبدون استخدام مذيب وتدعى هذه الطريقة ب (Grindstone) وتعتمد هذه الطريقة بالاساس على استخدام املاح البزموث كعوامل مساعدة وهي مفيدة ورخيصة للحصول على مواد بلورية صلبة وغير سامة وامينة.

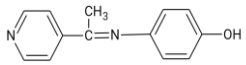
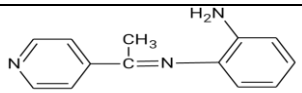
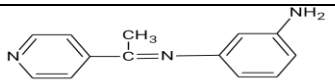
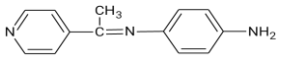
يعرف ثابت التأين بانة النسبة بين تركيز المادة المتأينة من الحامض او القاعدة الى تركيز المادة الغير المتأينة[14]، وتختلف الحوامض والقواعد بقابليتها علي اكتساب او فقدان البروتون ومن اهم النظريات التي اعطت تفسير لتأين الحوامض والقواعد هي نظرية برونشتد–لوري[15]، وفي دراسة سابقة قام بها الباحث (Ibrahim) بتعين قيم pKa لمجموعة من الفينولات المعوضة بمجاميع مختلفة من خلال حساب الشحنات الجزيئية على الذرات باستعمال الطرائق الحسابات الاساسية وطرائق شبه التجريبية والمقارنة بينهما[16]. وفي دراسة اخرى تم استخدام طرائق الحسابات الاساسية المتمثلة بطريقة هارتري فوك HF من قبل (Namazion) وجماعته وذلك لايجاد ثابت التأين لثلاثي فلوريد حامض الخليك[17]. وفي دراسة منفصلة تم حساب pKa نظرياً لمجموعة من الاحماض الامينية (Amino acid) باستعمال بعض المتغيرات الفيزيائية حيث تم استخدام ثلاث طرائق لميكانيك الكم[18] وفي دراسات حديثة تم حساب ثابت التأين لبعض الايمينات وباستخدام طرائق الاساسية (DFT, HF) وطرائق شبه التجريبية (AM1 , MP3)[19].

الجزء العملي

تم حساب بعض المتغيرات التركيبية والطاقية لمجموعة من قواعد شيف والاوكزيمات الموضحة في الجدول (1): ثم حساب قيم ثوابت التاين نظريا للمركبات مدروسة باستخدام طرائق ميكانيك الكم.

جدول (1) الاسماء والصيغ التركيبة وقيم ثوابت التأين (pka) العملية لاوكزيمات وقواعد شيف في 298K [20]

Comp	Nomenclature	Structure	Pka
1	syn-Methyl-3-pyridyl ketoxime		9.4592
2	anti-Methyl-3-pyridyl ketoxime		10.8361
3	Methyl-3-pyridyl ketonylidene *o*-amino phenol		9.2958
4	Methyl-3-pyridyl ketonylidene *m*-amino phenol		9.8893
5	Methyl-3-pyridyl ketonylidene *p*-amino phenol		10.0161
6	Methyl-3-pyridyl ketonylidene *o*-amino aniline		5.1803
7	Methyl-3-pyridyl ketonylidene *m*-amino aniline		5.3394
8	Methyl-3-pyridyl ketonylidene *p*-amino aniline		6.8191
9	syn-Methyl-4-pyridyl ketoxime		10.4666
10	anti-Methyl-4-pyridyl ketoxime		10.2819
11	Methyl-4-pyridyl ketonyliden *o*-amino phenol		9.2559
12	Methyl-4-pyridyl ketonyliden *m*-amino phenol		10.1629

13	Methyl-4-pyridyl ketonyliden *p*-amino phenol		9.9275
14	Methyl-4-pyridyl ketonyliden *o*-amino aniline		5.2280
15	Methyl-4-pyridyl ketonyliden *m*-amino aniline		5.2361
16	Methyl-4-pyridyl ketonyliden *p*-amino aniline		6.2664

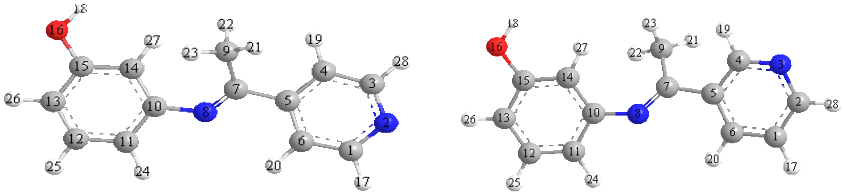
الكيمياء الحسابية

تعتبر الكيمياء الحسابية احد فروع الكيمياء الحديثة هدفها هو ايجاد اهم الصفات التي تخص المركب الكيميائي ومقارنتها مع القيم المقاسة عملياً، ويستخدم مصطلح الكيمياء الحسابية (Computational Chemistry) عندما تكون الطريقة الرياضية قد تم تطويرها بشكل كاف ليتم تطبيقها باستخدام الحاسوب وتقسم الكيمياء الحسابية الى قسمين هما ميكانيك الكم (Quantum mechanics) وميكانيك الجزيئي (Molecular mechanics)[22][21]، وللكيمياء الحسابية استخدامات واسعة ومتنوعة في البحث العلمي وفي انجاز حسابات معينة للتوصل الى ابرام نظريات جديدة تغني المكتبة العلمية في هذا المجال وذلك لكونها تتعدى معالجات نظرية بحتة فضلا الى امكانية استخدامها في تقدير العديد من المتغيرات الفيزيائية المهمة والتي يتطلب حسابها جهدا مختبريا كبيرا، كما توفر الدعم العلمي للعديد من الحسابات العلمية وتفسير بعض الظواهر التي يصعب العمل المختبري احيانا عن تبيانها او يتطلب انجاز ذلك توفير اجهزة دقيقة ومتطورة والتي غالبا تكون غالية الثمن ويصعب توفيرها[23]، ومن اهم المتغيرات الفيزيائية هي الكثافة الالكترونية والتي تبين احتمالية تواجد الالكترون في المنطقة المحيطة بالنواة او على اي ذرة في الجزئية وهي تمثل مربع الدالة الموجية (Ψ) وطول الاواصر والزوايا و Torsion وقوى فاندرفالز (VDW) فضلا عن بعض المتغيرات الطاقية ومنها اعلى اوربيتال جزيئي مشغول (HOMO) واوطئ اوربيتال جزيئي غير مشغول (LUMO)[24] والمتغيرات المحسوبة منها والمتمثلة بالجهد الالكتروني الكيميائي (μ) والصلادة (η)[25] ودليل الالكتروفيلية الكروي (W)[26] والتي تحسب من المعادلات الاتية :-

$$\eta = 1/2\ (E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

$$\mu = 1/2\ (E_{HOMO} + E_{LUMO}) \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

$$W = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$



شكل (1) يوضح المواقع الفعالة والشكل الفراغي في قاعدة شيف

وقد تم اجراء الحسابات النظرية من خلال رسم الصيغ الجزيئية للمركبات عن طريق برنامج Chem.officeDraw ثم من خلال نافذة برنامج Chem.office3D اجراء تهيئة للجزيئة من ايعاز Structure ومنها نختار الامر Clean up ثم استخدام الايعاز MM2 لاجراء عملية تخفيض الطاقة للحصول على الهيئة الاكثر استقرارا بعد ذلك اجراء الحسابات لطرق ميكانيك الكم الثلاثة من خلال قائمة Calculation ثم اختيار الامر Gamess interface ثم نختار Minimize Energy/Geometry ومنها نختار الطريقة المطلوبة ثم ايجاد طاقة الاوربيتالات الجزيئية HOMO و LUMO ثم حساب الصلادة (η) والجهد الالكتروني الكيميائي (μ) ودليل الالكتروفيلية الكروي(W) من خلال معادلات (3,2,1). اخيرا يتم اجراء التحليل الاحصائي للمتغيرات مع بعضها البعض ومع pka العملية بواسطة برنامج (SPSS) Statistical program of society science (IBM.SPSS version12)[27] من خلال قائمة Analsis ثم اختيار ايعاز Regression بعد ذلك استخدام الامر Linear.

النتائج والمناقشة

يعرف ثابت التأين الحامض وفق نظرية برونشتد – لوري بأنها تلك المادة التي لها القابلية على فقدان البروتون اما ثابت التأين القاعدة فيعرف بانة تلك المادة التي لها القابلية على اكتساب البروتون.

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad \ldots\ldots (4)$$

ويمكن ملاحظة عملية التأين بأنها عملية عكسية

$$K_c = \frac{[H+][A-]}{[HA]} \quad \ldots\ldots\ldots (5)$$

ان هذة المعادلة تنطبق على القواعد والحوامض الضعيفة، ولثابت التأين اهمية كبيرة في العلوم الصيدلانية اذ ان عملية انتقال الادوية

عبر الاغشية وذوبانها داخل الجسم يعتمد بالأساس على الدالة الحامضية، ويجب معرفة قيم pH للصيغ الدوائية ومن ملاحظة الادوية تبين ان نسبة 95% لها مجاميع متأينة وعند pH (2-12) تبين ان 62.9% من الادوية لها القدرة على التأين ومن النتائج السابقة تبين ان نسبة 75% من الادوية هي قواعد ضعيفة و 20% هي حوامض ضعيفة اما الجزء المتبقي فتكون غير متأينة كالكحولات وامفولات[28]. وفي عام 1909م اقترح العالم سورنسن اللوغارتيم وبهذا تم التغلب على القيم الصغيرة[29] ويعبر عن اللوغارتيم كما يلي :-

$p[H^+]= -\log [H^+]$……(6)

$pKa= -\log Ka$ ……..(7)

وبهذا تبين انه كلما كانت قيمة pKa اقل كان الحامض قويا وكلما كانت قيمة pKb اقل كانت القاعدة قوية وأن العلاقة التي تربط قيمة pKa مع pKb هي كما يلي :-

$pKa + pKb = 14$ ……(8)

اذ تم حساب بعض المتغيرات التركيبية والشحنات الالكترونية (شحنة مليكان) لستة عشر مركبا من قواعد شيف والاوكزيمات ومنها قوى فاندرفالز وعزم ثنائي القطب وطاقات Stretch و Bend ..الخ والموضحة في جدول(2) وبالطرق الثلاثة (AM1, HF, DFT)[18].

جدول (2) قيم المتغيرات الفيزياوية المحسوبة نظرياً للقواعد شيف بطريقة MM_2

	Stretch	Bend	Stretch-Bend	Torsion	Non-1,4 VDW	VDW	Dipole/ Dipole	Total Energy Kcal/Mol
1	0.7169	2.5031	0.1118	-1.9660	1.6738	9.1228	-1.6214	10.5409
2	0.8054	4.3883	0.1114	-1.9621	1.9100	8.9336	-1.4478	12.7388
3	1.3747	11.0038	0.1936	0.3104	1.3395	15.2552	0.4522	29.9293
4	1.4835	12.1834	0.2426	-7.5400	3.8894	15.0162	0.1572	25.4324
5	1.4356	11.9818	0.2407	-7.5351	3.8865	15.0832	0.0449	25.1375
6	1.6037	47.0448	0.1893	-0.5689	2.5929	16.9332	0.5860	68.3808
7	1.4789	11.3339	0.2669	-9.6610	4.1402	15.9217	0.0188	23.4994
8	1.4792	11.3324	0.2665	-9.6591	4.1205	15.8219	-0.0046	23.3569
9	0.6183	2.0277	0.0880	-1.9636	1.2513	9.1074	-1.5818	9.5472
10	0.7702	4.0724	0.0959	-1.9602	1.8042	9.1535	-1.5372	12.3987
11	1.3262	10.5846	0.1796	0.5501	1.1735	15.4736	0.4727	29.7603
12	1.4387	11.9005	0.2238	-7.4775	3.6984	15.2750	0.1861	25.452
13	1.3685	11.5723	0.2224	-7.2722	3.6057	15.3411	0.0693	24.9071
14	1.5595	46.3856	0.1731	-0.0871	2.4808	17.0654	0.5394	68.1167
15	1.4002	10.9213	0.2513	-9.4080	3.8917	16.1718	0.0576	23.2858
16	1.3690	10.7968	0.2446	-9.1889	3.7611	16.0915	0.0322	23.1063

فضلا عن شحنات الذرات (C7, N8, H18) وطول الاواصر بين الذرات (C7=N8 , C7-C9 , C5-C7) وقياس الزوايا (N8-C7-C9, C5-C7-C9, C5-C7-N8) والتي يمكن ان تكون اكثر المواقع الفعالة لحساب ثابت التأين pka بواسطة برامج ميكانيك الكم والمتمثلة بثلاثة طرق AM1 , HF , DFT كما موضح في جداول (3, 4, 5) حيث يمكن ملاحظة الفوارق في قيم الشحنات بطريقة AM1 فاذا تناولنا المركبين (1,2) كمثال على تغير الشحنات C7 و N8 اذ يلاحظ هناك زيادة ونقصان في قيم شحنات المركبين وهذا يعود الى تأثير الشكل الهندسي Syn و Anti حيث يلاحظ ان شحنة السالبة (C7) في الاوكزيمات تزداد عند مقارنتها مع قواعد شيف وهذا يعود الي اقترابها من مركز التاين والي الرنين في مجموعة الايزوميثان (C7=N8-O^{e}). اما قواعد شيف الفينولية والمتمثلة بالمركبات (3,4,5) نجد ان لها نفس التركيب ونفس المجوعة المعوضة (الهيدروكسيل) مع الاختلاف في موقع التعويض على حلقة البنزين حيث يلاحظ قيم شحنة (C7) موجبة ويكمن السبب الى مجاورتها الى ذرة النتروجين (N8) ذات السالبية الكهربائية العالية، اذ يمتلك مركب (3) اقل قيمة لشحنة الموجبة يليه المركب (5) ثم (4) فضلا عن قيم شحنة السالبة لذرة النتروجين والتي كانت اعلي قيمة لمركب (3) ثم (5) ثم (4) وان سبب تباين هذا القيم هو اختلاف موقع التعويض للمجموعة الهيدروكسيل(مجموعة الدافعة) فضلا عن تاثير الرنين خصوصا في الموقعين الاورثو والبارا، ولقد اكدت الدراسات السابقة[31,30] ان للمجموعة الهيدروكسيل قيم ثوابت سكما (0.121) في موقع ميتا و(0.37-) في موقع بارا، والذى يفسر سلوك مجموعة الهيدروكسيل في الموقعين ميتا وبارا هو ساحب ودافع على التوالي. اما سلوك (OH) في الموقع الاورثو فلم نعثر علية في المراجع ولكن نعتقد انه مشابه في سلوكه التأثير الالكتروني في الموقع بارا اخذين بنظر الاعتبار تاثير الحشد الفراغي (الاعاقة الفراغية) والاواصر الهيدروجينية الضمنية ان وجدت، اما بالنسبة لقواعد شيف الامينية للمركبات (6,7,8) فلا تختلف عن قواعد شيف الفينولية حيث كانت قيم الشحنة الالكترونية لذرة (C7) موجبة واقل قيمة لها في مركب (6) ثم تزداد في مركب (8) ثم (7) فضلا عن قيم الشحنة الالكترونية السالبة على ذرة النتروجين (N8) اذ كانت اعلى قيمة لمركب (6) يلية (8) ثم (7) ونفس الشي ينطبق على المركبات الاخرى وذلك لامتلاكها نفس التركيب الى حد ما ومن خلال النتائج المستحصلة عليها نظريا يتبين لنا مدى مطابقتها للأسس والنتائج العملية.

جدول (3) قيم المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظرياً للقواعد شيف بطريقة AM1 في الطورالغازي بدرجة حرارة 298K

Comp	Charge in coulomb			Bond Length Angstrom			Angle in Degree		
	C7	N8	H18	C7=N8	C7-C9	C7-C5	N8-C7-C9	C5-C7-C9	C5-C7-N8
1	-0.0293	-0.0688	0.2393	1.3186	1.4970	1.4742	122.3928	119.5419	118.0651
2	-0.0283	-0.0615	0.241	1.3115	1.5068	1.4711	115.6250	115.2067	129.1682
3	0.0465	-0.1531	0.2203	1.2970	1.5018	1.4806	127.2621	113.9807	118.7153
4	0.078	-0.1919	0.2156	1.2974	1.4989	1.4870	126.1423	117.2160	116.6416
5	0.0627	-0.1813	0.2193	1.2976	1.4989	1.4869	126.1644	117.1893	116.6462
6	0.0405	-0.134	0.186	1.2941	1.5019	1.4809	127.4430	113.7312	118.7750
7	0.0745	-0.1925	0.1801	1.2965	1.4979	1.4875	126.2784	117.1401	116.5813
8	0.0512	-0.1737	0.1913	1.2981	1.4984	1.4857	126.0087	116.9959	116.9954
9	-0.0427	-0.0547	0.2404	1.3145	1.4969	1.4790	125.2762	116.0834	118.6401
10	-0.0397	-0.0543	0.2409	1.3109	1.5067	1.4752	115.7446	115.1652	129.0901
11	0.0349	-0.145	0.2209	1.2960	1.5008	1.4850	127.3457	113.7301	118.9000
12	0.0494	-0.1544	0.2172	1.2940	1.4970	1.5060	128.4098	124.0086	117.2067
13	0.0367	-0.1435	0.2191	1.2949	1.4993	1.4853	128.3809	113.4888	118.1222
14	0.0282	-0.1265	0.1873	1.2934	1.5015	1.4863	127.4593	113.7543	118.7417
15	0.0457	-0.152	0.1829	1.2938	1.4985	1.4855	128.6899	113.6881	117.5966
16	0.029	-0.1373	0.1865	1.2948	1.4990	1.4837	128.2034	113.6129	118.1764

جدول(4) قيم المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظرياً للقواعد شيف بطريقة HF3.21 في الطورالغازي بدرجة حرارة 298K

COMP	Charge in coulomb			Bond Length Angstrom			Angle in Degree		
	C7	N8	H18	C7=N8	C7-C9	C7-C5	N8=C7-C9	C5-C7-C9	C5-C7=N8
1	0.37895	-0.344878	0.413991	1.2637	1.5096	1.4878	121.8460	121.8149	116.3390
2	0.387876	-0.3367	0.418674	1.2655	1.5212	1.4872	112.8101	117.4412	129.7486
3	0.395264	-0.757263	0.397819	1.2643	1.5198	1.4930	126.2014	117.2031	116.4977
4	0.452346	-0.831838	0.391325	1.2629	1.5189	1.4984	125.8825	118.3171	115.8003
5	0.442362	-0.82566	0.394862	1.2630	1.5182	1.4982	125.5811	118.5575	115.8613
6	0.396765	-0.731432	0.342101	1.2639	1.5139	1.4895	124.9424	117.4383	117.6185
7	0.450986	-0.831947	0.339666	1.2622	1.5188	1.5005	126.1345	118.2703	115.5952
8	0.433938	-0.824276	0.344158	1.2620	1.5190	1.4984	125.5389	118.6182	115.8428
9	0.394199	-0.344436	0.415706	1.2619	1.5061	1.4931	124.8951	118.9256	116.1788
10	0.388643	-0.331401	0.419879	1.2651	1.5216	1.4920	112.9794	117.3751	129.6454
11	0.385229	-0.734639	0.400137	1.2638	1.5133	1.4953	125.9922	116.8119	117.1592
12	0.450363	-0.824569	0.392253	1.2619	1.5176	1.5055	126.1760	118.2730	115.5510
13	0.439857	-0.817074	0.395883	1.2617	1.5180	1.5043	125.9020	118.3295	115.7684
14	0.39407	-0.719046	0.344192	1.2616	1.5147	1.4962	125.6644	116.7783	117.5372
15	0.447688	-0.822175	0.340555	1.2615	1.5182	1.5066	126.4521	118.0836	115.4639
16	0.43058	-0.814551	0.345112	1.2614	1.5184	1.5045	125.9687	118.3223	115.7083

جدول (5) قيم المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظريا للقواعد شيف بطريقة DFT3.21G في الطور الغازي بدرجة حرارة 298K

Comp	Charge in coulomb			Bond Length Angstrom			Angle in Degree		
	C7	N8	H18	C7=N8	C7-C9	C5-C7	N8=C7-C9	C5-C7-C9	C5-C7=N8
1	0.018865	-0.056297	0.24214	1.2955	1.5092	1.4859	122.0767	121.8757	116.0471
2	0.015955	-0.046916	0.244629	1.2970	1.5269	1.4790	111.3370	118.0301	130.6326
3	0.078401	-0.152581	0.253285	1.2897	1.5239	1.4930	126.9239	116.6358	116.2312
4	0.09358	-0.159915	0.249764	1.2907	1.5234	1.4985	126.8994	117.7882	115.3124
5	0.08449	-0.160277	0.25399	1.2896	1.5219	1.4965	125.6393	118.8678	115.4927
6	0.087472	-0.155828	0.194454	1.2924	1.5194	1.4897	124.3682	118.0690	117.5509
7	0.090029	-0.158137	0.192217	1.2898	1.5246	1.5008	127.3615	117.4531	115.1854
8	0.073403	-0.158064	0.196695	1.2900	1.5236	1.4957	125.6137	118.8553	115.5310
9	0.018777	-0.047056	0.243618	1.2935	1.5060	1.4887	125.0052	119.1073	115.8851
10	0.015797	-0.04218	0.245819	1.2969	1.5270	1.4814	111.5147	117.9898	130.4953
11	0.075695	-0.148435	0.253914	1.2894	1.5221	1.4981	126.8410	116.7186	116.2172
12	0.091648	-0.155751	0.250504	1.2897	1.5226	1.5033	127.1740	117.5607	115.2652
13	0.082817	-0.15592	0.25481	1.2892	1.5201	1.5004	125.8932	118.8065	115.3003
14	0.072657	-0.144769	0.195504	1.2887	1.5214	1.4986	126.7392	117.0853	115.9169
15	0.088104	-0.153565	0.192992	1.2890	1.5232	1.5051	127.5143	117.4169	115.0674
16	0.07222	-0.153624	0.197451	1.2907	1.5220	1.4998	125.7558	119.0537	115.1898

التأثيرات الفراغية

يعبر عن التاثير الفراغي لمركبات قيد الدراسة بالشكل الهندسي الذي تتخذه هذة المركبات وتوزيع ذراتها في الفراغ والذي تتحكم فية عدة عوامل منها عامل الاعاقة ويقصد به زيادة طاقة الجزيئة وتقليل الاستقرارية والذي يؤدي بدورة الى زيادة دفع الالكترونات للذرات المعاقة بالاتجاه البعيد للتخفيف من حدة التنافر الذي تحدثه هذه

المجاميع، اما العامل الاخر فيتضمن التداخلات الفراغية جميعها مثل عزم ثنائي القطب وقوى فاندرفالز والطاقة الكلية والاواصر الهيدروجينية وان محصلة هذه التداخلات بأكملها ممكن ان تقلل استقراية الجزيئة او تزيدها اعتماداعلى قيمتها.واستنادا لما تقدم فقد تم اختيار بعض المتغيرات النظرية مثل (Stretch, Bend, Stretch-Bend, Torsion, VDW, Non1,4VDW, Dip2, Total Energy) وذلك بوصفها نموذجا لتوضيح التاثير الذى تحدثه المواقع الفعالة على مركز التفاعل في مركبات قيد الدراسة والموضحة قيمها في جدول (2) , ان قيم الطاقة الكلية متفاوتة والتي تتحكم بها طاقات الجزيئة اذ نجد ان المركبين رقم (1,9) ذات الشكل الهندسي syn تمتلك اقل طاقة فراغية والسبب لان الهيئات لهذة المركبين تكون اكثر استقراية اما المركبين (6,14) فتمتلك اعلى طاقة وذلك يعود الي التوزيع الفراغي للمركبين وتداخل المجموعة المعوضة وكبرها، ويلاحظ ايضا ان اقل قيمة لالتواء الزاوية كان في (3) واعلى قيمة لها للمركب (7)، وعند ملاحظة قيم قوى فاندرفالز نجد انها متفاوتة ويلاحظ اقل قيمة لها في مركب (2) Anti واكبر قيمة لها لمركب (14) وهذا التفاوت يعود الى الهيئة الفراغية لمركبات. وعند التدقيق في جدول رقم (2) نجد ان قيم الطاقة الكلية (الفراغية) للمركبات المحسوبة نظريا تزداد كلما زاد حجم المجموعة المعوضة فضلا عن تأثير الهيئة الفراغية لتلك المركبات حيث نجد ان المركبات Syn و Anti تمتلك اقل طاقة اعاقة فراغية.

التأثيرات. الطاقية: تم حساب ودراسة قيم طاقة الاوربيتالين (HOMO , LUMO) للمركبات قيد الدراسة وباستخدام الطرق الثلاثة المذكورة انفا ومن خلالها تم حساب الدوال الطاقية الاخرى والتي لها ارتباط باستقراريه الجزئيات من حيث ميلها لتفاعل كنيوكليوفيل او الالكتروفيل ومن هذه الدوال هي الصلادة (η) والجهد الالكتروني الكيميائي (μ) ودليل الالكتروفيلية الكروي (W) والتي تم حسابها من المعادلات (6,7,8) فضلا عن قيم طاقة الاعاقة وكما موضح في جداول (6,7,8). من خلال ملاحظة القيم المستحصلة بطريقة AM1 والمدرجة في جدول رقم (6) نجد ان قيم HOMO للمركبين (1,2) SYN و Anti متفاوتة، بينما في المركبات (3,4,5) تكون اعلى قيمة HOMO هي للمركب (5) اما المركبات (6,7,8) فكانت قيمة HOMO في مركب (8) اعلى مايمكن، ونفس السياق ينطبق على المركبات الاخرى. وتمثل قيمة HOMO جهد التأين مع عكس الاشارة اما قيمة LUMO فتمثل الالفة الالكترونية مع عكس الاشارة ،وان الزيادة في قيمة HOMO والنقصان في قيمة LUMO يعني تقليل الفرق في الطاقة اللازمة لانتقال الالكتروني والذي يعمل بدورة على زيادة قابليتها على اعطاء الالكترونات وسلوكها كنيوكليوفيل، وتشير القيم الواطئة ل(η و μ) ان الجزئية تكون اكثر فعالية كنيوكليوفيل بينما تشير القيم العالية ل(η و μ) ان الجزئية تكون على شكل الكتروفيل جيد في سلوكها، اما قيم دليل الالكتروفيلية الكروي (W) فكانت قيمها قليلة (صغيرة) وهذا دليل على صحة النتائج ودليل على ان المركبات تتفاعل كنيوكليوفيل.

جدول (6) قيم المتغيرات الطاقية المحسوبة نظرياً للقواعد شيف بطريقةAM1 في الطور الغازي بدرجة حرارة 298K

Comp	HOMO (e.v)	LUMO (e.v)	μ (e.v)	η (e.v)	W (e.v)	E (Kcal/Mol)	H.f (Kcal/Mol)
1	-0.3520	-0.0147	-0.18335	0.16865	0.099666	-40096.7294	31.1206
2	-0.3531	-0.0144	-0.18375	0.16935	0.099687	-40097.8132	30.0368
3	-0.3291	-0.0241	-0.1766	0.1525	0.102254	-59092.5284	36.546
4	-0.3223	-0.0320	-0.17715	0.14515	0.108102	-59088.7186	40.3558
5	-0.3160	-0.0343	-0.17515	0.14085	0.108901	-59089.3798	39.6946
6	-0.3100	-0.0165	-0.16325	0.14675	0.090803	-56796.1126	79.5411
7	-0.2985	-0.0296	-0.16405	0.13445	0.100083	-56792.3323	83.3214
8	-0.2882	-0.0198	-0.154	0.1342	0.088361	-56793.64	82.0137
9	-0.3651	-0.0130	-0.18905	0.17605	0.101505	-40097.8115	30.0384
10	-0.3656	-0.0130	-0.1893	0.1763	0.101629	-40097.1014	30.7485
11	-0.3294	-0.0283	-0.17885	0.15055	0.106235	-59091.916	37.1583
12	-0.3304	-0.0291	-0.17975	0.15065	0.107236	-59092.7402	36.3341
13	-0.3238	-0.0231	-0.17345	0.15035	0.10005	-59093.3093	35.765
14	-0.3121	-0.0156	-0.16385	0.14825	0.090546	-56795.6586	79.995
15	-0.3154	-0.0224	-0.1689	0.1465	0.097362	-56797.0215	78.6321
16	-0.3073	-0.0202	-0.16375	0.14355	0.093396	-56797.7427	77.9109

(HF) Heat formation in Kcal/mole , (E) Streic Energy in kcal/mole

جدول (7) قيم المتغيرات الطاقية المحسوبة نظريا للقواعد شيف بطريقة HH3.21G في الطور الغازيدرجة حرارة298K

Comp	HOMO (e.v)	LUMO (e.v)	μ (e.v)	η (e.v)	W (e.v)	E (Kcal/Mol)
1	-0.3349	0.0949	-0.12	0.2149	0.033504	-282937.2788
2	-0.3267	0.0999	-0.1134	0.2133	0.030144	-282936.0352
3	-0.2903	0.0594	-0.11545	0.17485	0.038115	-426203.1033
4	-0.2899	0.0566	-0.11665	0.17325	0.03927	-426198.5899
5	-0.2797	0.0662	-0.10675	0.17295	0.032945	-426199.3152
6	-0.2817	0.0912	-0.09525	0.18645	0.02433	-413830.5562
7	-0.2627	0.0658	-0.09845	0.16425	0.029505	-413826.407
8	-0.2474	0.0838	-0.0818	0.1656	0.020203	-413827.8459
9	-0.3405	0.0927	-0.1239	0.2166	0.035437	-282938.6136
10	-0.3453	0.0902	-0.12755	0.21775	0.037357	-282935.4532
11	-0.3124	0.0695	-0.12145	0.19095	0.038623	-426203.372
12	-0.3001	0.0476	-0.12625	0.17385	0.045841	-426198.506
13	-0.2900	0.0573	-0.11635	0.17365	0.038979	-426199.5177
14	-0.2859	0.0866	-0.09965	0.18625	0.026658	-413830.2506
15	-0.2694	0.0569	-0.10625	0.16315	0.034597	-413826.6403
16	-0.2561	0.0753	-0.0904	0.1657	0.02466	-413828.2991

جدول (8) قيم المتغيرات الطاقية المحسوبة نظريا لقواعد شيف بطريقة DFT3.21G في الطور الغازي بدرجة حرارة 298K

Comp	HOMO (e.v)	LUMO (e.v)	μ (e.v)	η (e.v)	W (e.v)	E (Kcal/Mol)
1	-0.2178	-0.0314	-0.1246	0.0932	0.083289	-284536.6951
2	-0.2249	-0.0317	-0.1283	0.0966	0.085201	-284535.3711
3	-0.2010	-0.0649	-0.13295	0.06805	0.129873	-428658.2787
4	-0.2118	-0.0645	-0.13815	0.07365	0.129568	-428654.7089
5	-0.2030	-0.0559	-0.12945	0.07355	0.113918	-428656.3016
6	-0.1839	-0.0505	-0.1172	0.0667	0.102967	-416265.5502
7	-0.1798	-0.0544	-0.1171	0.0627	0.109349	-416261.9565
8	-0.1757	-0.0385	-0.1071	0.0686	0.083604	-416264.8193
9	-0.2273	-0.0381	-0.1327	0.0946	0.093072	-284537.9871
10	-0.2231	-0.0397	-0.1314	0.0917	0.094144	-284535.4677
11	-0.2080	-0.0714	-0.1397	0.0683	0.14287	-428658.4952
12	-0.2182	-0.0713	-0.14475	0.07345	0.142631	-428655.0488
13	-0.2094	-0.0627	-0.13605	0.07335	0.126173	-428656.9059
14	-0.1835	-0.0622	-0.12285	0.06065	0.12442	-416264.5712
15	-0.1844	-0.0612	-0.1228	0.0616	0.122401	-416262.607
16	-0.1811	-0.0451	-0.1131	0.068	0.094056	-416265.5327

وهذا ينطبق على بقية الطرق المستعملة، وان الغاية الاساسية لحساب هذه المتغيرات هو استعمالها في التحليل الانحداري باستخدام برنامج التحليل الاحصائي (SPSS) من اجل التوصل الى اهم المتغيرات الفيزيائية التي تؤثر على ثابت التأين،اذ تم تعين العلاقة بين المتغيرات الفيزيائية مع بعضها البعض ثم تعين العلاقة بين كل متغير مع ثابت التأين التجريبي من خلال اضافة المتغيرات بصورة متتالية بطريقة الادخال والحذف.

ونلاحظ من خلال التحليل البسيط بطريقة (AM1) جدول (9) ان افضل قيمة لمعامل الارتباط بين المتغيرين (pka,Hf) كانت (0.936) وقيمته (0.869) بين المتغيرين (pka,H18) ولاحظ ايضا ان اعلى قيمة لمعامل الارتباط بين المتغيرات الفيزيائية مع بعضها كانت بين المتغيرين (C7, N8) كانت قيمه (0.983) وكذلك قيمة كانت (0.955) بين المتغيرين (Stretch, VDW) اضافة الى قيمة بين المتغيرين (HOMO, η) كانت (0.945) ومن خلال هذا التحليل تم ملاحظة مدى تقارب النتائج فيما بينهما ولاحظ مدى تقارب لهذه العلاقات عند حسابها بطرق الاخري ففي طريقة (HF) جدول (10) كانت قيم معامل الارتباط (0.962) بين المتغيرين (η, Stretch-Bend) و(0.961) بين المتغيرين (E,N8)، اما العلاقة بين المتغيرات بطريقة (DFT) جدول (11) اظهرت افضل ترابط بين المتغيرات المختارة وكانت قيم معاملات الارتباط بين المتغيرات هي كالاتي (0.966) بين المتغيرين (LUMO,W) و(0.963) للمتغيرين (C7,N8) فضلا عن العلاقة بين المتغيرين (E,N8) بمعامل ارتباط (0.985).

جدول (9) قيم معامل الارتباط (R^2) للعلاقة بين المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظريا بطريقة AM1 في الطور الغازي بدرجة حرارة 298K وثوابت الثأين للقواعد شبيه والإنكريمات

	pKa	HOMO	LUMO	W	μ	η	E	H.F	Stretch	Bend	Stretch-Bend	Torsion	Non1,4 VDW	VDW	Dipole/ Dipole	Total Energy	C7	N8	H18	C7:N8	C7:C9	C5:C7	N8:C7:C9	C5:C7:C9	C5:C7:N8
pKa	1																								
Homo	0.531	1																							
Lumo	0.004	0.216	1																						
W	0.517	0.178	0.367	1																					
μ	0.694	0.905	0.029	0.463	1																				
η	0.362	0.945	0.435	0.039	0.727	1																			
E	0.164	0.645	0.544	0.001	0.406	0.769	1																		
H.F	0.936	0.666	0.000	0.539	0.828	0.479	0.197	1																	
Stretch	0.340	0.789	0.373	0.031	0.603	0.839	0.905	0.395	1																
Bend	0.397	0.214	0.017	0.299	0.314	0.128	0.141	0.343	0.337	1															
Stretch.bend	0.230	0.794	0.524	0.004	0.547	0.899	0.741	0.343	0.725	0.027	1														
Torsion	0.051	0.295	0.230	0.000	0.191	0.346	0.142	0.146	0.135	0.044	0.582	1													
Non1,4VDW	0.154	0.528	0.283	0.011	0.389	0.574	0.327	0.289	0.400	0.025	0.736	0.843	1												
VDW	0.422	0.785	0.306	0.056	0.630	0.807	0.909	0.453	0.955	0.316	0.698	0.119	0.334	1											
Dipole.Dipole	0.260	0.625	0.361	0.011	0.450	0.690	0.936	0.267	0.923	0.290	0.571	0.035	0.188	0.943	1										
TotalEnergy	0.371	0.246	0.000	0.207	0.308	0.175	0.257	0.296	0.439	0.914	0.042	0.093	0.004	0.439	0.465	1									
C7	0.170	0.703	0.679	0.008	0.418	0.865	0.873	0.227	0.858	0.095	0.855	0.272	0.493	0.777	0.762	0.154	1								
N8	0.145	0.708	0.712	0.011	0.414	0.880	0.838	0.213	0.794	0.048	0.886	0.329	0.517	0.723	0.694	0.093	0.983	1							
H18	0.869	0.799	0.052	0.324	0.838	0.671	0.439	0.917	0.636	0.349	0.553	0.202	0.397	0.705	0.504	0.347	0.456	0.423	1						
C7:N8	0.289	0.643	0.345	0.016	0.474	0.699	0.908	0.328	0.915	0.252	0.664	0.127	0.336	0.939	0.922	0.369	0.742	0.676	0.583	1					
C7:C9	0.028	0.120	0.160	0.010	0.061	0.160	0.117	0.036	0.057	0.011	0.215	0.260	0.181	0.094	0.047	0.013	0.148	0.188	0.079	0.035	1				
C5:C7	0.019	0.222	0.426	0.057	0.089	0.328	0.488	0.043	0.411	0.029	0.411	0.231	0.335	0.394	0.384	0.049	0.443	0.432	0.160	0.456	0.294	1			
N8:C7:C9	0.214	0.430	0.251	0.007	0.308	0.475	0.666	0.201	0.533	0.119	0.466	0.102	0.179	0.673	0.624	0.195	0.497	0.483	0.398	0.567	0.497	0.439	1		
C5:C7:C9	0.119	0.015	0.081	0.165	0.056	0.001	0.008	0.078	0.011	0.063	0.003	0.080	0.052	0.039	0.039	0.105	0.003	0.006	0.061	0.041	0.198	0.269	0.001	1	
C5:C7:N8	0.137	0.391	0.314	0.000	0.251	0.461	0.455	0.143	0.359	0.039	0.445	0.177	0.229	0.427	0.360	0.063	0.469	0.300	0.271	0.272	0.789	0.357	0.805	0.044	1

جدول (10) قيم معامل الارتباط (R^2) للعلاقة بين المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظريا بطريقة HF3.21G في الطور الغازي بدرجة حرارة 298K وثوابت التأين للقواعد شيف والاوكزيمات

	pka	HOMO	LUMO	μ	η	W	E	Stretch	Bend	Stretch-Bend	Torsion	Non1,4 VDW	VDW	Dipole/ Dipole	Total Energy	C7	N8	H18	C7N8	C7C9	C5C7	N8C7C9	C5C7C9	C5C7N8
pka	1																							
HOMO	0.488	1																						
LUMO	0.000	0.193	1																					
μ	0.806	0.696	0.017	1																				
η	0.266	0.861	0.551	0.323	1																			
W	0.435	0.244	0.316	0.794	0.018	1																		
E	0.191	0.639	0.554	0.181	0.819	0.000	1																	
Stretch	0.340	0.713	0.359	0.318	0.771	0.036	0.920	1																
Bend	0.397	0.138	0.013	0.232	0.053	0.193	0.154	0.337	1															
Stretch.bend	0.230	0.847	0.504	0.336	0.962	0.025	0.754	0.725	0.027	1														
Torsion	0.051	0.413	0.258	0.158	0.476	0.010	0.149	0.135	0.044	0.582	1													
Non1.4VDW	0.154	0.602	0.273	0.287	0.633	0.041	0.340	0.400	0.025	0.736	0.843	1												
VDW	0.422	0.727	0.352	0.333	0.778	0.043	0.928	0.955	0.316	0.698	0.119	0.334	1											
Dipole.Dipole	0.260	0.552	0.392	0.190	0.663	0.005	0.942	0.923	0.290	0.571	0.035	0.188	0.943	1										
TotalEnergy	0.371	0.144	0.000	0.184	0.076	0.125	0.271	0.439	0.914	0.042	0.093	0.004	0.439	0.465	1									
C7	0.041	0.450	0.553	0.081	0.654	0.011	0.380	0.343	0.001	0.727	0.835	0.864	0.294	0.196	0.007	1								
N8	0.219	0.753	0.586	0.238	0.931	0.003	0.961	0.893	0.106	0.894	0.309	0.517	0.894	0.838	0.173	0.554	1							
H18	0.911	0.736	0.025	0.722	0.497	0.403	0.363	0.533	0.365	0.465	0.186	0.365	0.600	0.396	0.334	0.187	0.430	1						
C7N8	0.203	0.331	0.180	0.140	0.366	0.014	0.237	0.194	0.035	0.335	0.376	0.371	0.288	0.157	0.021	0.391	0.326	0.333	1					
C7C9	0.001	0.142	0.122	0.040	0.181	0.000	0.089	0.123	0.002	0.190	0.152	0.204	0.058	0.059	0.004	0.171	0.117	0.021	0.046	1				
C5C7	0.080	0.382	0.604	0.042	0.614	0.033	0.425	0.312	0.002	0.585	0.603	0.563	0.373	0.263	0.001	0.707	0.548	0.217	0.626	0.083	1			
N8C7C9	0.177	0.403	0.368	0.108	0.526	0.000	0.605	0.466	0.072	0.460	0.112	0.170	0.582	0.536	0.131	0.254	0.607	0.282	0.550	0.079	0.546	1		
C5C7C9	0.033	0.026	0.021	0.008	0.032	0.000	0.136	0.163	0.135	0.010	0.071	0.009	0.159	0.241	0.239	0.004	0.073	0.040	0.026	0.187	0.006	0.003	1	
C5C7N8	0.126	0.319	0.295	0.084	0.418	0.000	0.422	0.302	0.026	0.386	0.147	0.172	0.394	0.332	0.050	0.244	0.456	0.207	0.558	0.142	0.292	0.936	0.092	1

جدول (11) قيم معامل الارتباط (R^2) للعلاقة بين المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظريا بطريقة DFT3.21G في الطور الغازي بدرجة حرارة 298K وثوابت التأين للقواعد شيف والاوكزيمات

	pka	HOMO	LUMO	μ	η	W	E	Stretch	Bend	Stretch-Bend	Torsion	Non1,4 VDW	VDW	Dipole/ Dipole	Total Energy	C7	N8	H18	C7.N8	C7.C9
pka	1																			
HOMO	0.843	1																		
LUMO	0.011	0.031	1																	
μ	0.542	0.576	0.256	1																
η	0.540	0.700	0.473	0.077	1															
W	0.001	0.000	0.966	0.413	0.307	1														
E	0.192	0.405	0.638	0.001	0.836	0.469	1													
Stretch	0.340	0.548	0.484	0.036	0.872	0.319	0.920	1												
Bend	0.397	0.291	0.054	0.101	0.279	0.021	0.154	0.337	1											
Stretch.bend	0.230	0.493	0.270	0.074	0.652	0.148	0.754	0.725	0.027	1										
Torsion	0.051	0.144	0.006	0.080	0.103	0.000	0.149	0.135	0.044	0.582	1									
Non1.4VDW	0.154	0.292	0.052	0.104	0.277	0.012	0.340	0.400	0.025	0.736	0.843	1								
VDW	0.422	0.618	0.500	0.049	0.948	0.328	0.928	0.955	0.316	0.698	0.119	0.334	1							
Dipole.Dipole	0.260	0.435	0.644	0.002	0.871	0.481	0.942	0.923	0.290	0.571	0.035	0.188	0.943	1						
TotalEnergy	0.371	0.301	0.167	0.044	0.400	0.107	0.271	0.439	0.914	0.042	0.093	0.004	0.439	0.465	1					
C7	0.215	0.383	0.626	0.000	0.805	0.459	0.952	0.911	0.166	0.789	0.208	0.432	0.890	0.874	0.253	1				
N8	0.246	0.480	0.542	0.014	0.848	0.372	0.985	0.936	0.164	0.822	0.203	0.417	0.939	0.909	0.261	0.963	1			
H18	0.906	0.734	0.020	0.713	0.307	0.077	0.060	0.175	0.294	0.153	0.093	0.175	0.224	0.090	0.212	0.078	0.101	1		
C7.N8	0.187	0.359	0.625	0.000	0.778	0.480	0.847	0.704	0.090	0.639	0.153	0.267	0.796	0.772	0.179	0.784	0.825	0.061	1	
C7.C9	0.022	0.083	0.098	0.002	0.150	0.070	0.159	0.219	0.008	0.187	0.058	0.130	0.138	0.160	0.020	0.140	0.138	0.015	0.032	1
C5.C7	0.191	0.288	0.562	0.001	0.662	0.438	0.709	0.575	0.029	0.687	0.350	0.433	0.666	0.574	0.065	0.731	0.714	0.085	0.854	0.024
N8.C7.C9	0.173	0.266	0.420	0.001	0.550	0.317	0.596	0.459	0.063	0.455	0.109	0.163	0.568	0.531	0.122	0.603	0.617	0.060	0.791	0.044
C5.C7.C9	0.040	0.047	0.453	0.065	0.286	0.431	0.248	0.249	0.067	0.072	0.017	0.000	0.238	0.345	0.162	0.228	0.183	0.006	0.196	0.416
C5.C7.N8	0.139	0.221	0.247	0.007	0.389	0.172	0.438	0.319	0.038	0.376	0.126	0.158	0.418	0.358	0.069	0.448	0.478	0.052	0.633	0.138

من خلال عمل التحليل الاحصائي المتعدد تم تحديد افضل المتغيرات التي تؤثر على ثوابت التأين للمركبات المدروسة لطرق الثلاثة (AM1, HF, DFT) حيث اظهرت النتائج المدرجة في جدول (12) ان افضل علاقة بين المتغيرات للتحليل المتعدد بطريقة (AM1) كانت بين (η, C7=N8, H18, Torsion) وبمعامل ارتباط (R^2=0.990) وبخطأ النسبي (St.E= 0.264)، بينما افضل علاقة بين المتغيرات بطريقة (HF) كانت بين (μ , H18 ,VDW , C7) وبمعامل ارتباط (R^2=0.984) وبخطأ النسبي (St.E=0.326).

جدول (12) نتائج التحليل الانحداري المتعدد للمتغيرات المستعملة في حساب pka العملية للاوكزيمات وقواعد شيف للطرق الثلاثة

Method	parameter	R^2	St.E
AM1	η , C7=N8 , H18 , Torsion	0.990	0.264
HF	μ , H18 ,VDW , C7	0.984	0.326
DFT	η , H18 , C7=N8 , C7-C9	0.992	0.237

اما بطريقة (DFT) فكانت افضل المتغيرات تاثيرا بين (η, H18, C7=N8, C7-C9) وبمعامل ارتباط (R^2=0.992) وبخطأ النسبي (St.E=0.237)، اذ اظهرت النتائج في الجدول اعلاه ان طريقة (DFT) اعطت اعلى قيمة لمعامل الارتباط واقل مقدار للخطأ النسبي وبذلك تم استعمالها في حساب قيم ثوابت التأين النظرية ومقارنتها مع القيم العملية لثوابت التأين حيث استخدمت المعادلة الاتية في حساب قيم (pka) بطريقة (DFT) :-

pka = 331.039 + (155.644*η) + (48.915*H18) + (-349.579*C7=N8) + (69.642*C7-C9)

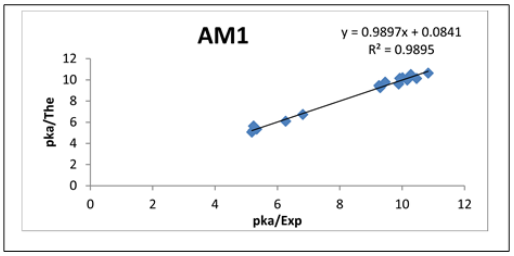
حسابات ثوابت التأين للاوكزيمات وقواعد شيف نظرياً:

استخدمت نتائج التحليل الاحصائي المستحصل عليها من خلال تحديد اكثر المتغيرات الفيزيائية تأثيرا لحساب قيم ثوابت التأين (pka) النظرية للمركبات قيد الدراسة والفروقات بينها وبين قيم ثوابت التأين العملية المذكورة انفا بجدول (1) وبالطرق الثلاثة المستخدمة كما مبين في الجدول (13).

جدول (13) قيم ثوابت التأين (pka) النظرية والعملية لمركبات الاوكزيمات وقواعد شيف والفرق بينها في درجة الحرارة 298K

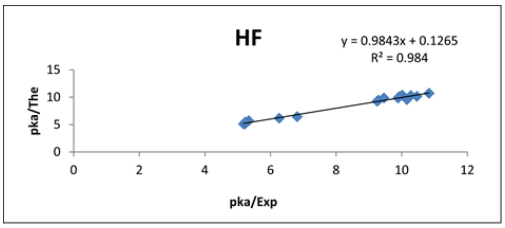
Comp	AM1			HF			DFT		
	pka/The	pka/Exp	Δpka	pka/The	pka/Exp	Δpka	pka/The	pka/Exp	Δpka
1	9.781148	9.4592	0.321948	9.847838	9.4592	0.388638	9.613411	9.4592	0.154211
2	10.62267	10.8361	-0.21343	10.69537	10.8361	-0.14073	10.97264	10.8361	0.136545
3	9.257862	9.2958	-0.03794	9.43483	9.2958	0.13903	9.295417	9.2958	-0.00038
4	9.594959	9.8893	-0.29434	9.853096	9.8893	-0.0362	9.610394	9.8893	-0.27891
5	10.18624	10.0161	0.170139	10.37794	10.0161	0.361836	10.08162	10.0161	0.065518
6	5.046285	5.1803	-0.13402	5.119608	5.1803	-0.06069	4.950327	5.1803	-0.22997
7	5.327079	5.3394	-0.01232	5.714379	5.3394	0.374979	5.489372	5.3394	0.149972
8	6.716971	6.8191	-0.10213	6.43215	6.8191	-0.38695	6.487156	6.8191	-0.33194
9	10.11146	10.4666	-0.35514	10.15569	10.4666	-0.31091	10.37991	10.4666	-0.08669
10	10.49127	10.2819	0.209372	10.30998	10.2819	0.028082	10.31012	10.2819	0.02822
11	9.450431	9.2559	0.194531	9.255218	9.2559	-0.00068	9.344614	9.2559	0.088714
12	9.971765	10.1629	-0.19114	9.564975	10.1629	-0.59793	9.909328	10.1629	-0.25357
13	10.13659	9.9275	0.209085	10.08844	9.9275	0.160941	10.10508	9.9275	0.177576
14	5.228102	5.228	0.000102	5.114874	5.2280	-0.11313	5.492768	5.2280	0.264768
15	5.624462	5.2361	0.388362	5.464556	5.2361	0.228456	5.538237	5.2361	0.302137
16	6.075564	6.2664	-0.19084	6.15897	6.2664	-0.10743	6.074616	6.2664	-0.19178

يمكن ملاحظة مدى التقارب بين قيم ثوابت التأين المحسوبة نظريا والمحسوبة عمليا، اذ تدل النتائج (العلاقة) الى مدى صحة ودقة المتغيرات و العمليات الحسابية المستعملة في هذه الدراسة، اذ اظهرت الاشكال (2-4) للرسوم البيانية للطرائق الثلاثة ان طريقة (DFT) اعطت نتائج افضل لحساب ثابت التأين النظرية واقرب لنتائج العملية ثم تليها طريقة (AM1) ثم طريقة (HF).

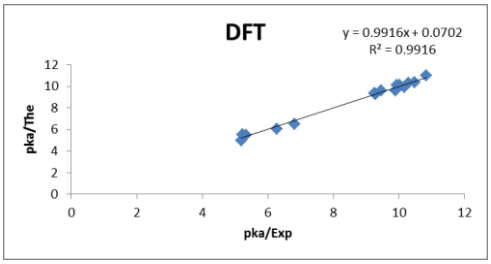


ثابت التأين النظرية :(pka/The) ، ثابت التأين العملية (pka/Exp)

الشكل (2) العلاقة البيانية بين قيم ثوابت النظرية والعملية في طريقة (AM1)



الشكل (3) العلاقة البيانية بين قيم ثوابت النظرية والعملية في طريقة (HF)



الشكل (4) العلاقة البيانية بين قيم ثوابت النظرية والعملية في طريقة (DFT)

المصادر

1- J. E.McMurry, (2010), "Fundamentals of organic chemistry", Cengage Learning.

2- A. M Scheriff, (2005), "Estimatoin of the physical constants of the electron acceptor1, 4-naphthoquinone from its charge-transfer complexes with various Schiff bases n-type donors", Journal of Education and Science, 17(4), 63-80.

3- H. S. Jabur, (2011), "Preparation and Spectrosopic Study of Some Schiff-Bases DerivedFrom 4-Amino phenazone and Some Aromatic Aldehydes", Journal of Education for Pure Science, 1(3), 62-70.

4- T.Y.Y. Al-Obayde, (2002), "Preparation and characterization of some divalent metal ion complexes with Schiff bases ligands derived from amino acids" , M.Sc. Thesis, Mosul University, Iraq.

5- A.A.Al-Taiee & Sh. N. Al-janaby. (2013), "Theoretical Studies of some physical effective parameters to Infrared absorption bands a number of some Schiff bases derivations in different Solvents" . Tikrit Journal of Pure Sciences, 18(2), 173-185.

6- P. Sergei & M. D. Osinsky, (2000), 6th Internal World Congress for Biochemical Sciences Poster#3 Inabis . (www.ucim.ES./inabis2000/poster/files/033/-10k).

7- M. Abdellatif, M. Salabeldin, K. Alphy, 2008, "J. Heterocycl. Chem." 45: 307-310.

8- http://mhest.com/supparticles, (2007), "Oxime", McGraw - Hill Companies.

9- L. Saikia, J. M. Baruah & A. J. Thakur, (2011), "A rapid, convenient, solventless green approach for the synthesis of oximes using grindstone chemistry", Organic and medicinal chemistry letters, 1(1), 12.

10- H. Sharghi, & M. H. Sarvari, (2000), "A mild and versatile method for the preparation of oximes by use of calcium oxide", Journal of Chemical Research, 2000(1), 24-25.

11- J.J. Maitl, (2000), "Organic Chemistry", 2nd ed., w.w. norton company, New York, p. 922.

12- M.M.H. Al-Neimi, (2005), "Comparative study on the factors effecting on the stability constants values of some azo imines phenolic dyes", Ph.D. Thesis, Mosul University, Iraq.

13- L. Saikia, J. M. Baruah & A. J. Thakur, (2011), "A Rapid, Convenient, Solventless Green Approach For The Synthesis Of Oximes Using Grindstone Chemistry", Organic and Medicinal Chemistry Letters , 1:12.

14- K. Murata, Y. Fujii, N. Enomoto, M. Hata, T. Hoshino & M. Tsuda, (2000), "A study on the mechanism of the proton transport in bacteriorhodopsin: the importance of the water molecule", Biophysical journal, 79(2), 982-991.

15- S. M. Devidas, S. H. Quadri, S. H. Kamble, F. M. Syed & D. Y. Vyavhare, (2011), "Novel one-pot synthesis of schiff base compounds derived from different diamine and aromatic aldehyde catalyzed by P2O5/SiO2 under free-solvent condition at room temperature", J. Chem. Pharm. Res, 3(2), 489-495.

16- M. N. Ibrahim & S. A. Sharif, (2007), "Synthesis, Characterization and use of Schiff Bases fluorimetric analytical reagents", E. Journal of chemistry, 4(4): 531-535.

17- M. Namazian, M. Zakery, M.R. Noprbala & M.L.Coote, (2008), "AAccurate Calculation of the pka of trifluoroacetic acid using high-level ab-initio calculations", Chem. Physics, :etters., 451. 1-3.

18- F. M. H. Al-Abady. (2011), " Study of some Physical Parameters Theoreticaliy Calculated on Ionization and rate constants of Oxidation of number of Amino acids ", Ph .D . Thesis , Mosul University, Iraq.

19- Y. O. H. Al-Jubore, (2018), "Calculationof Ionization Constants for a number of Aromatic Eimenita In The method of regression Analysis Using Quantum Mechanics Methods", M. Sc. Thesis, Tikrit University, Iraq.

20- R. D. S. Al-Uezbaky, (2009), "Determination Of Ionization Constants For Some Acidic Compounds Derived From 3-Acetyl and 4- Acetyl Pyridines By Glass Electrode" , M. Sc. Thesis, Mosul University, Iraq.

21- C. J. Cramer, (2004), "Essentials of computational chemistry: theories and models", John Wiley & Sons Ltd , England, 2nd Edn. ,pp. 143.

22- P. Atkins & J. De Paula, (2011), "Physical chemistry for the life sciences", Oxford University Press, USA.

23- A. R. Leach & A. R. Leach, (2001), "Molecular modelling: principles and applications", Pearson education.

24- K. Ośmiałowski, J. Halkiewicz, A. Radecki & R. Kaliszan, (1985), "Quantum chemical parameters in correlation analysis of gas—liquid chromatographic retention indices of amines", Journal of Chromatography A, 346, 53-60.

25- F. M. H. AL-Abady, (2020), "Prediction the effect of the most efficient factors on the adsorption process of some azo dyes compounds on carbon surface using quantum mechanical methods", Samarra Journal of Pure and Applied Science, 2(1), 35-45.

26- د. فائز محسن العبادي & م. نور حازم سعيد. (2017). دراسة نظرية لحساب ثوابت التأين لعدد من مشتقات الأحماض الأمينية بأستخدام طرق ميكانيك الكم .مجلة جامعة كركوك للدراسات العلمية,12(3) , 667-689.

27- N. L. Leech, K. C. Barrett & G. A. Morgan, (2014), IBM SPSS for intermediate statistics: Use and interpretation. Routledge.

28- M. S. El-Ezaby & T. E. El-Khalafawy, (1981), "Complexes of vitamin B6—IX Ternary complexes of Ni (II), Cu (II) and Zn (II) with pyridoxamine and salicylic acid", Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 43(4), 831-837.

29- P. J. Clark, I. E. Treble & P. C. Uden, (1982), "Adsorption HPLC of tetradentate β-ketoimine

copper, nickel and palladium chelates", Polyhedron, 1(11-12), 785-790.
30- C.D. Jonhson, (1980),"The Hammett Equation", Cambridge University Press. London, PP. 1-24.
31- A. Streitwieser & Jr. C.H. Heathcock, (1981), "Introduction to Organic Chemistry", 2nd ed., Macmillan, New York, P. 1131.

Calculation of ionization constant for some Oximes and Schiff bases using quantum mechanics methods (AM1,HF,DFT)

Abstract

This research included a theoretical study to calculate the values of ionization constants (pka) for sixteen compounds of oxymes and the Schiff principles that are compensated in a temperature of 298 in the gas phase. Theoretical calculations were performed using two methods of quantum mechanics, the second one is represented by semi empirical methods, which is AM1 and the second method represented By the basic calculations of ab-initio, namely the Hattry-Fock method (HF) and the density function theory (DFT), this study includes calculating a number of physical variables represented by Mullikin's charges, the length of the angles, and energy variables such as (η, μ, W, HOMO, LUMO) The physical and energy variables extracted using MM2 molecular mechanics, and using the SPSS statistical analysis program, the relationship between theoretically calculated physical variables with each other and its relationship with the practical ionization values of the studied compounds was found, and that the values of correlation coefficients and the standard deviation obtained from multiple statistical analysis of the three above methods were Good values were as follows in the AM1 (R2=0.990) and (SD=0.264) variables (Torsion, C7 = N8, H18, η) and in the HF3.21G (R2=0.984) and (SD=0.326) variables (μ, H18, VDW, C7) and in the DFT method (R2 = 0.992) and (SD = 0.237) for the variables (η, H18, C7 = N8, C7-C9) and found that the DFT method was the best because its results are fairly close to the practical results.